

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2004 Thomson Derwent. All rts. reserv.

012638640

WPI Acc No: 1999-444744/199938

XRAM Acc No: C99-131130

XRPX Acc No: N99-331785

**Photovoltaic element production**

Patent Assignee: CANON KK (CANO )

Inventor: ICHINOSE H; MURAKAMI T; UENO Y

Number of Countries: 004 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
AU 9895191	A	19990624	AU 9895191	A	19981202	199938 B
JP 11233802	A	19990827	JP 98343700	A	19981203	199945
CN 1224933	A	19990804	CN 98126450	A	19981203	199949
<u>US 6221685</u>	B1	20010424	US 98203361	A	19981202	200125
AU 743134	B	20020117	AU 9895191	A	19981202	200219

Priority Applications (No Type Date): JP 97332544 A 19971203

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
AU 9895191	A			H01L-031/18	
JP 11233802	A	10		H01L-031/04	
CN 1224933	A			H01L-031/18	
US 6221685	B1			H01L-021/00	
AU 743134	B			H01L-031/18	Previous Publ. patent AU 9895191

Abstract (Basic): AU 9895191 A

NOVELTY - Production method comprises immersing photovoltaic element having at least a first electrode layer, a semiconductor layer and second electrode layer on substrate into an electrolytic solution, and removing a short circuit current path caused by defect in photovoltaic element under electric field.

DETAILED DESCRIPTION - The electrolytic solution is adjusted to control concentration of hydrogen ions by dissolving second electrode layer using a specified first material.

USE - Photovoltaic element production.

ADVANTAGE - The method reduces leakage current caused by defect portions such as pin holes in large area elements to give improved photo voltage generation under low illuminance

Title Terms: PHOTOVOLTAIC; ELEMENT; PRODUCE

Derwent Class: L03; U11; U12; X15

International Patent Class (Main): H01L-021/00; H01L-031/04; H01L-031/18

International Patent Class (Additional): H01L-031/0224; H01L-031/20

File Segment: CPI; EPI

Manual Codes (CPI/A-N): L04-E05D

Manual Codes (EPI/S-X): U11-C03C; U12-A02A3; X15-A02A



(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-233802

(43)公開日 平成11年(1999) 8月27日

(51)Int.Cl.<sup>8</sup>  
H 0 1 L 31/04

識別記号

F I  
H 0 1 L 31/04

B

審査請求 未請求 請求項の数14 O L (全 10 頁)

(21)出願番号 特願平10-343700

(22)出願日 平成10年(1998)12月3日

(31)優先権主張番号 特願平9-332544

(32)優先日 平9(1997)12月3日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72)発明者 一ノ瀬 博文

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72)発明者 上野 雪絵

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(72)発明者 村上 勉

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ

ノン株式会社内

(74)代理人 弁理士 渡辺 敬介 (外1名)

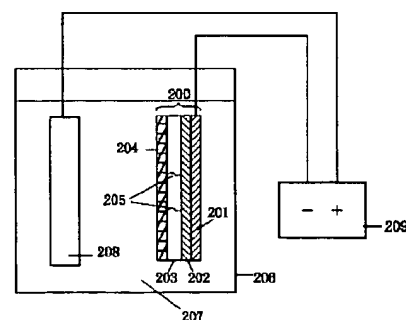
(54)【発明の名称】 光起電力素子の製造方法

(57)【要約】

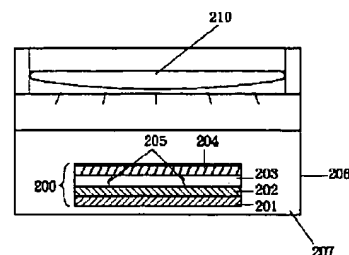
【課題】 大面積にわたる光起電力素子のピンホール等の欠陥部の存在に起因する漏れ電流を減少させ、低照度における起電圧特性に優れた光起電力素子の製造方法を提供する。

【解決手段】 基板201上に少なくとも第一の電極層202、半導体層203、第二の電極層204が形成された光起電力素子200を電解液207中に浸漬し、電界の作用で該光起電力素子の欠陥205による短絡電流通路を除去する工程を有する光起電力素子の製造方法において、前記電解液中の第一の成分の量と第二の成分の量を調整して電解液207の水素イオン濃度を調整し、第一の成分により第二の電極層204の構成物質を電気的に溶解する光起電力素子の製造方法。

(a)



(b)



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に少なくとも第一の電極層、半導体層、第二の電極層が形成された光起電力素子を電解液中に浸漬し、電界の作用で該光起電力素子の欠陥による短絡電流通路を除去する工程を有する光起電力素子の製造方法において、前記電解液中の第一の成分の量と第二の成分の量を調整して該電解液の水素イオン濃度を調整し、該第一の成分により前記第二の電極層の構成物質を電気的に溶解することを特徴とする光起電力素子の製造方法。

【請求項2】 前記第一の成分が酸性溶液であり、前記第二の成分が塩基性溶液であることを特徴とする請求項1に記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項3】 前記第一の成分が、前記電解液中に溶解された第二の電極層の構成物質をとり込むためのイオンを含有することを特徴とする請求項1または2に記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項4】 前記電解液の水素イオン濃度が $1.0 \times 10^{-3.0} \sim 1.0 \times 10^{-1.0} \text{ mol/l}$ であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項5】 前記電解液の電気電導度が $10 \sim 100 \text{ mS/cm}$ であることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項6】 前記第一の成分が、硫酸、硝酸、酢酸、しゅう酸、りん酸、セレン酸及びこれらの塩よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する酸性溶液であることを特徴とする請求項1～5のいずれかに記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項7】 前記第二の成分が、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、アンモニアよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する塩基性溶液であることを特徴とする請求項1～6のいずれかに記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項8】 前記電界が、光起電力素子にバイアスを印加することにより発生する電界であることを特徴とする請求項1～7のいずれかに記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項9】 前記バイアスを、光起電力素子に対し順方向に印加することを特徴とする請求項8に記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項10】 前記電界が、光起電力素子に光を照射することによる該光起電力素子本体の起電圧により発生する電界であることを特徴とする請求項1～9のいずれかに記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項11】 前記基板が、導電性の基板であることを特徴とする請求項1～10のいずれかに記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項12】 前記第一の電極層が、少なくとも一種の金属層を含む複数の層から形成されることを特徴と

する請求項1～11のいずれかに記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項13】 前記半導体層が、アモルファス半導体からなることを特徴とする請求項1～12のいずれかに記載の光起電力素子の製造方法。

【請求項14】 前記第二の電極層が、金属酸化物から形成されることを特徴とする請求項1～13のいずれかに記載の光起電力素子の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は光起電力素子の製造方法に関するものであり、より詳しくは、欠陥による短絡電流通路を除去し、特性の優れた光起電力素子を製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年、太陽電池などの光起電力素子の大面積化に伴い、大面積にわたってアモルファスシリコン等の半導体層を成膜した多層構成の光起電力素子の開発が進められている。また、大面積の光起電力素子を製造するためにロールツーロール等の連続工程法等が着目されている。

【0003】しかしながら、大面積にわたって欠陥のない多層構成の光起電力素子を作製することは困難である。例えば、アモルファスシリコン等の薄膜を多数積層した光起電力素子においては、半導体層の成膜時にダストの影響などによりピンホールや欠陥が生じ、シャントやショートの原因となり易く、これらのシャントやショートは光起電力素子の特性を著しく低下させることが知られている。シャントやショートが生じると、該特性の中でも起電圧特性の低下が著しいことが分かっている。

【0004】ピンホールや欠陥ができる原因と影響についてさらに詳しく述べる。例えばステンレス基板上に堆積したアモルファスシリコン太陽電池の場合、基板表面は完全に平滑な面とは言えず、傷やへこみ、あるいはスパイク状の突起が存在する。また、基板上に光を散乱することを目的でステンレス基板上に凹凸のある電極層（バックリフレクター）を設けたりする。そのため、p、n層のように数 $100 \text{ \AA}$ の厚みの薄膜の半導体層がこのような表面を完全にカバーできないことが欠陥やピンホールが生じる一つの大きな原因となっている。また、前述したように成膜時の微小なダストなどが原因となってピンホールが生じることがある。

【0005】このように、太陽電池の第一の電極（下部電極）と第二の電極（上部電極）との間の半導体層がピンホールにより失われてしまい、第一の電極と第二の電極とが直接接触したり、基板のスパイク状欠陥が第二の電極と接触したり、半導体層が完全に失われていないまでも低抵抗なシャントまたはショートとなっている場合には、光によって発生した電流が第二の電極を平行に流れてシャント部またはショート部の低抵抗部分に流れ込

むこととなり、発生した電流を損失することが起こる。このような電流損失があると太陽電池の開放電圧すなわち電圧特性が著しく低下し、その現象は低照度の下ではより顕著になり、あらゆる天候条件でも発電が要求される太陽電池にとっては深刻な問題となる。

【0006】以上のようにショートが生じている場合には、ショート部の低抵抗部分に流れ込むことによる発生した電流の損失を小さくするような対策を講じることが求められる。このような対策としては、欠陥部やピンホールを直接に除去するか、もしくは、ショート部周辺の部材を除去するか絶縁化することにより電流損失を小さくする、もしくはなくすることが知られている。

【0007】具体的には、米国特許4,166,918号明細書には、大面積太陽電池の電氣的短絡部の欠陥部を除去する方法として、降伏電圧以下の十分高い逆バイアス電圧を用いて太陽電池の欠陥部を焼き取る方法が記載されている。しかし、かかる方法では太陽電池に高い逆バイアス電圧を印加するため、欠陥部を焼き切る際に欠陥部以外の正常部にダメージを与える可能性があり、その制御が困難であるという問題がある。

【0008】また、特公昭62-59901号公報には半導体装置のピンホールをレーザーにより埋設する方法が開示されている。しかし、かかる方法においてはピンホールにレーザーの焦点を合わせるために特別なアプリケーションを必要とする。更に、レーザーにより他の正常部にダメージを与える可能性がある。

【0009】更には、特公昭62-4869号公報には光起電力素子の非晶質膜を貫通して生じるピンホールに絶縁物を充填する方法が開示されている。しかし、かかる方法は感光性絶縁物を塗布した後に、透光性基板を介して光照射をすることにより選択的にピンホールに絶縁物を充填する方法であり、不透明の導電性基板を用いる場合には適用できず、応用範囲も限られていた。

【0010】また、米国特許4,729,970号明細書には透明導電性膜を含む電気デバイスのショート欠陥部に交換試薬を接触し、欠陥付近の導電膜を高抵抗化することにより電極と電氣的に絶縁する方法が開示されている。具体的な方法としてはルイス酸（より具体的には両性元素の塩）を中に包含する試薬、詳しくは $AlCl_3$ 、 $ZnCl_2$ 等の塩化物を含む試薬を用いて処理を行うことが記載されているが、このようなハロゲン化物を用いて処理を行う場合、多層膜構成の光起電力素子中に $Al$ などの両性金属が用いられていると該両性金属を著しく侵食してしまうため、処理中に剥離などの副作用の問題が生じていた。

【0011】更には、米国特許5,084,400号明細書、米国特許5,320,723号明細書には金属基板に堆積した光起電力素子のショート欠陥部を、 $H_2SO_4$ など酸溶液中で電圧を印加して欠陥付近の導電膜の高抵抗化することにより、電極と電氣的に絶縁する方法

が開示されている。たしかに、かかる方法においては $H_2SO_4$ などの硫酸基を含む酸を用いることにより前記のような $Al$ の剥離の問題は改善されたが、侵食度合いが水素イオン濃度に大きく影響を受ける $ZnO$ のような材料を光起電力素子を構成する薄膜に用いる場合、処理中に剥離等の問題を引き起こす結果となった。

【0012】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は以上のような課題を克服して、大面積にわたる光起電力素子のピンホール等の欠陥部の存在に起因する漏れ電流を減少させ、低照度における起電圧特性に優れた光起電力素子の製造方法を提供することである。更には、量産性が高く、信頼性の高い光起電力素子の製造方法を提供することである。

【0013】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明は、基板上に少なくとも第一の電極層、半導体層、第二の電極層が形成された光起電力素子を電解液中に浸漬し、電界の作用で該光起電力素子の欠陥による短絡電流通路を除去する工程を有する光起電力素子の製造方法において、前記電解液中の第一の成分の量と第二の成分の量を調整して該電解液の水素イオン濃度を調整し、該第一の成分により前記第二の電極層の構成物質を電氣的に溶解することを特徴とする光起電力素子の製造方法を提供する。

【0014】

【発明の実施の形態】本発明者らは、上述した目的を達成するために、光起電力素子の中に存在するピンホール等の欠陥部からの漏れ電流を減少させ、更に剥離などの副作用を生じずに長期的に安定な処理が行なえる光起電力素子の製造方法について鋭意検討した結果、以下に述べる知見を得た。

【0015】すなわち、光起電力素子を電解液中に浸漬し、電界の作用で該光起電力素子の欠陥による短絡電流通路を除去する際に、該電解液が、第一の電極層の剥離（電解液への溶解）を抑制するように水素イオン濃度が調整され、かつ、光起電力素子の欠陥部表面に第二の電極層の構成物質が残留しないように第二の電極層から溶け出る構成物質を安定して溶液中に取り込むイオンを電解質として含むために、第一電極層の侵食度合いを抑制して、電解処理中に剥離が生じず、ピンホール等の欠陥部付近の第二の電極層を還元することにより電解液中に安定して構成物質を溶かし込み、光起電力素子の欠陥部表面に第二の電極層の構成物質を残留させない。

【0016】水素イオンの調整について更に詳述すると、後述するように、第一の電極層は入射光の反射を高め、光起電流を向上させるために、好ましくは金属層や合金層をもしくはこれらの積層体により構成される。より好ましくは、 $Ag$ 、 $Al$ 、 $AlSi$ などからなる金属層または合金層の上に $ZnO$ 等の金属酸化物からなる層を積層して構成される。この際、反射量を増大させるた

め、金属層の材料の選択や成膜条件が重要となる。例えば、反射量増加のため、Agを用いる方法があるが、Agは水分の影響によりイオン化してエレクトロマイグレーションを起こし易く、屋外で光起電力素子を使用する場合には水分の完全な遮断を行わなければ長期信頼性の面で問題がある。そのため、水分の影響を受けにくい材料としてAlやAlSiなどを用いることが好ましい。しかし、この場合、成膜条件によっては、酸性やアルカリ性の溶液などで処理をする際に、ハロゲンイオン、特にCl<sup>-</sup>イオンの存在により部分的な剥離の問題が生じる。その対策として成膜温度や成膜速度などを工夫することが考えられるが、反射量を増大させ且つ密着力の高く剥離しにくい層を得る条件を得るのは非常に困難である。この剥離現象は具体的には金属(合金)層の下に位置する金属基板(SUS)、または上に位置する金属酸化物層(透明導電性酸化物層)との界面で見られる。

【0017】第一の電極層の剥離を抑制するためにはハロゲンイオンの濃度を低下させる、すなわち電解液の濃度を低濃度化する方法や、極端に処理速度を速める方法が考えられる。しかし、第二の電極層を還元し得る濃度で、第一の電極層の剥離を抑制することは難しい。また、搬送や洗浄等の後工程を考慮すると十分短時間で処理することも難しい。

【0018】電解液の成分としてハロゲンイオンを用いない物質、例えば硫酸、硝酸、セレン酸等の強酸性の電解質を用いた場合、水素イオン濃度が強酸性に偏るためAl、AlSi以外の層の侵食による剥離(例えばZnO層の剥離)が発生して、例えば金属層との界面で剥離が生じてしまう。このような侵食による剥離は水素イオン濃度に依存して発生するので、侵食を抑制する手段としては水素イオンの調整が有効となる。

【0019】このような調整を行うことにより、欠陥部の電気抵抗を局所的に増加させ、漏れ電流を防止させることができ、それにより、光起電力素子の特性、特に光起電力素子の低照度における起電圧特性が向上する。

【0020】本発明はこれらの知見に基づいて完成されたものであり、本発明の光起電力素子の製造方法は、基板上に少なくとも第一の電極層、半導体層、第二の電極層が形成された光起電力素子を電解液中に浸漬し、電界の作用で該光起電力素子の欠陥による短絡電流通路を除去する工程を有する光起電力素子の製造方法において、前記電解液中の第一の成分の量と第二の成分の量を調整して該電解液の水素イオン濃度を調整し、該第一の成分により前記第二の電極層の構成物質を電氣的に溶解することを特徴とする。

【0021】基板上に第一の電極層、半導体層、第二の電極層が形成された光起電力素子を電解液中に浸漬し、電界の作用で該光起電力素子の欠陥による短絡電流通路を除去する際に、第一の電極層の剥離を抑制し、かつ、

還元反応により第二の電極層から溶け出る構成物質を安定して溶液中に溶かし込み、光起電力素子の欠陥部表面に第二の電極層の構成物質を残さないようにした。その結果、電解処理中の剥離、光起電力素子表面の金属粒の残留等に起因する外観不良など問題点を回避し、かつ、低照度における起電圧特性を向上させることが可能となる。

【0022】また、酸性溶液と塩基性溶液を混合することにより水素イオン濃度の調整が可能となる。その結果、第一の電極層の剥離の抑制(中性側)と第二の電極層の構成物質の取り込み(強酸性側)といった相反する作用の調整が可能となるため、光起電力素子を構成する金属層の剥離、素子表面の金属粒の残留等に起因する外観不良や特性上の問題を回避して、かつ、安定して起電圧特性の良好な光起電力素子を製造することができる。

【0023】さらに、第二の電極層の電極材の種類に応じて電解液中の電解質(具体的には第一の成分)を選択することにより、第二の電極層から溶けだした構成物質を錯形成などによって安定して溶液中に溶かし込むことができる。その結果、第二の電極層の構成物質が光起電力素子の欠陥部表面に金属粒として残留すること等に起因する外観不良などの問題点をふせぎ、かつ、低照度における起電圧特性を向上させることが可能となる。

【0024】また、第一の電極層、半導体層、第二の電極層の種類に合わせて前記電解液の水素イオン濃度を $1.0 \times 10^{-1.0} \sim 1.0 \times 10^{-2.0} \text{ mol/l}$ に調整することにより、光起電力素子の剥離、素子表面の金属粒の残留等に起因する外観不良や特性上の問題を回避して、かつ、起電圧特性の良好な光起電力素子を製造することができる。

【0025】さらに、前記電解液の電導度を $10 \sim 100 \text{ mS/cm}$ にすることにより、欠陥部の第二の電極層の溶出を安定して行なうことができる。そのため金属粒の残留に起因する外観不良、特性不良を回避して、かつ、起電圧特性の良好な光起電力素子を製造することができる。

【0026】また、第二の電極層の種類に応じて電解質としての酸を選択することにより、第二の電極層の構成物質が還元されて生じた金属イオンと選択された酸とが、錯塩や複塩を安定して形成する(金属イオンを取り込む)ため、電解液中に溶け出した金属イオンが金属粒となって残留しておくる外観不良、特性不良を回避して、かつ、起電圧特性の良好な光起電力素子を製造することができる。

【0027】さらに塩基性溶液を選択することにより、微妙な中和反応によって水素イオン濃度を簡単に調整することができる。この結果、第一の電極層の侵食による剥離の抑制(中性側)と第二の電極層の構成物質の電解液への取り込み(強酸性側)といった相反する作用の調整が可能となり最適点で電界処理を行なえるため、光起

電力素子の剥離、素子表面の金属粒の残留等に起因する外観不良や特性上の問題を回避して、かつ、安定して起電圧特性の良好な光起電力素子の製造ができる。

【0028】また、光起電力素子にバイアスを印加することにより電界を発生させるため、電界条件を多様に変換出来る。

【0029】さらに、前記バイアスを光起電力素子に対し順方向に印加することにより、光起電力素子の正常部に悪影響を与えることなく処理することができる。

【0030】また、光起電力素子に光を照射することにより該光起電力素子本体の起電圧により電界を発生させることにより、光起電力素子に無理な電界がかからず、しかも欠陥部へ確実に電界の作用がおよび、特性が回復できる。

【0031】さらに、基板を導電性基板とすることにより、電解処理の際に電極の取り出し等が容易にでき、処理が簡便に行なえる。

【0032】また、第一の電極層を少なくとも1種類の金属層を含む複数の層とすることにより、光入射の際に反射の効果を増加させ、特性の良好な光起電力素子を製造することができる。

【0033】さらに、半導体層をアモルファス半導体とすることにより、ロールツーロールによる大面積による光起電力素子が製造できる。

【0034】また、第二の電極層が金属酸化物からなることにより、還元反応を第二の電極層に半導体層より優先的に起こさせることができ、欠陥部の電氣的短絡が排除できる。

【0035】以下、図面を用いて本発明の実施態様例を説明する。

【0036】まず、本発明により製造される光起電力素子について説明する。

【0037】図1は本発明により製造される光起電力素子の一例を示す模式図であり、図1(a)は断面図、図1(b)は平面図である。

【0038】図1はアモルファスシリコン半導体層を有する光起電力素子100を示し、光起電力素子100は入射する光の吸収に反応して電流の流れを発生する複数のp-i-n接合103、113及び123から構成される半導体層110を有する。101は太陽電池本体を支持する基板、102は第一の電極層、104は透明導電膜からなる第二の電極層、105は集電電極として用いられるグリッド電極、106は光起電力素子中に存在するピンホール等の欠陥部、107は還元除去された高抵抗部、108はプラス電極(プラスタブ)、109はマイナス電極(マイナスタブ)を示す。

【0039】図1に基板と反対側から光入射するアモルファスシリコン系光起電力素子を示す。本発明はこのような光起電力素子の製造に関して使用可能であるが、本発明はこのような特定の構造もしくは形状の光起電力素

子の製造方法に限定されるものではない。

【0040】(基板101) 基板101は、アモルファスシリコン等からなる多層薄膜を積層した構成による光起電力素子の場合の半導体層110を機械的に支持する基板であり、また同時に電極として用いられる場合もある。

【0041】基板101としては、例えばステンレス基板や、錫金属箔等の金属部材、ガラスや合成高分子樹脂の上の少なくとも一部分に導電性膜を堆積したもの等の導電性の基板が好ましい。

【0042】(第一の電極層102) 第一の電極層102は、半導体層110が発生した電力を取り出すための一方の電極であり、半導体層110に対してはオーミックコンタクトとなる仕事関数を持つことが要求される。第一の電極層は光の乱反射を起こさせるためにテクスチャ化して起電流特性を向上させることが好ましい。

【0043】第一の電極層102の材料としては、好ましくはAl、Ag、Pt、ZnO、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、ITO、AlSi等の金属体または合金及び透明導電性酸化物(TCO)が用いられる。第一の電極層の作製法としてはメッキ、蒸着、スパッタ等の方法が好適である。

【0044】ここで、第一の電極層102は、導電性が高く、反射率の高い金属または金属合金よりなる金属層を含むことが、光起電力素子の特性を向上させるためには重要である。また、第一の電極層は、少なくとも一種類の金属層を含む複数の層から形成されることが好ましい。例えば、基板101上に金属層、透明導電性酸化物層を順次積層した構成とした第一の電極層とすると、金属層と半導体層110との界面でアロイ化し、シリーズ抵抗を増加させるという問題がなく好ましい。

【0045】(半導体層110) 半導体層110としては、アモルファスシリコン系光起電力素子を例に挙げると、i型層を構成する半導体材料として、a-Si、a-SiGe、a-SiC等のいわゆるIV族及びIV族合金系アモルファス半導体が挙げられる。p型層またはn型層を構成する半導体材料は、前述したi型層を構成する半導体材料に価電子制御剤をドーピングすることによって得られる。p型半導体を得るための価電子制御剤としては第III族の元素を含む化合物が用いられる。第III族の元素としては、B、Al、Ga、Inが挙げられる。n型半導体を得るための価電子制御剤としては第V族の元素を含む化合物が用いられる。第V族の元素としてはP、N、As、Sbが挙げられる。

【0046】アモルファスシリコン半導体層の成膜法としては、蒸着法、スパッタ法、RFプラズマ法、マイクロ波プラズマCVD法、ECR法、熱CVD法、LPCVD法等の公知の方法を所望に応じて用いる。また、大面積のものを得るためにロールツーロール法で基板を連続的に搬送して成膜する方法が用いられる。

【0047】本発明は、分光感度や電圧の向上を目的と

して半導体接合(pin接合やpn接合)を1つだけ有するものや2層以上積層するいわゆるタンデムセルや図1に示したようなトリプルセルに用いることもできる。

【0048】(第二の電極層104)第二の電極層104は、半導体層110で発生した起電力を取り出すための電極であり、第一の電極層102と対をなすものである。

【0049】第二の電極層104はアモルファスシリコン系光起電力素子のようにシート抵抗が高い半導体を用いた光起電力素子の場合に必要である。また、第二の電極層104は、光入射側に位置するため透明であることが必要で透明電極とも呼ばれる。第二の電極層104は、太陽や蛍光灯等からの光を半導体層110内に効率良く吸収するために光の透過率が85%以上であることが望ましく、さらに、電気的には光で発生した電流を半導体層110に対し横方向に流れるようにするために、シート抵抗は $100\Omega/\square$ 以下であることが望ましい。

【0050】このような特性を備えた材料として $\text{SnO}_2$ 、 $\text{In}_2\text{O}_3$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{CdO}$ 、 $\text{CdSnO}_4$ 、ITO(インジウム錫酸化物)等の金属酸化物が挙げられる。

【0051】(グリッド電極105)グリッド電極105は、半導体層110で発生させ、第二の電極層104により取り出した電流を、更に集電するものである。

【0052】グリッド電極105は櫛状に形成され、第二の電極層104のシート抵抗の大きさから好適な幅やピッチ等が設計決定される。グリッド電極105は比抵抗が低く、光起電力素子の直列抵抗にならないことが要求される。具体的なグリッド電極105の形成方法としては、Ag、Ni、Al、Ti、Cr、W、Cu等の金属を粉末にしてポリマーのバインダー、溶剤と混合しペーストとし、スクリーン印刷法により形成する方法、蒸着法により直接形成する方法、半田法、メッキ法、また、前記金属をワイヤ状にして敷設する方法などが挙げられる。

【0053】(欠陥部106)前述したアモルファスシリコン系光起電力素子において、堆積される半導体層110は、その厚みの合計がおよそ $4000\text{\AA}$ の薄膜層である。このため、上下からの突起や異物等が存在する場合、その突起や異物を十分に堆積により覆うことは困難となる。

【0054】例えば、基板101にステンレススチールを用いて、その上に半導体層110を連続的に堆積する場合、基板101表面を平滑に処理をしたとしても、突出やくぼみ、歪みを全くなくすることは困難である。また、連続成膜の搬送中に基板101裏面側から機械的な打痕や傷が少なからず生じてしまう。このため、 $1\mu\text{m}$ 以上の凹凸や半導体層110への機械的ダメージが生じ、欠陥部106の発生につながる。例えば、基板101表面からの突起の高さが大きいと半導体層110がその突起を覆うことができず、その後に第二の電極層10

3がその突起上に直接積層されてしまい、基板101や第一の電極層102と第二の電極層103とが直接接触してしまいシャントやショートが生じる。また、半導体層110の成膜時にダスト等が堆積した場合、半導体層110の未成膜部が形成されたり、剥れが生じたりして、ピンホールの原因となるばかりか、第二の電極層103が直接に第一の電極層102や基板101上に形成されてしまいシャントやショートが生じる。

【0055】これらの欠陥の存在は低照度における電圧特性に影響する。すなわち、光起電力素子の光起電流は照明が強くなると共に直線的に増加するが、その結果得られる起電圧は指数的に増加する。すなわち、起電圧は照度が強い場合、極端には明るさがAM-1の照明下では、欠陥の程度にかかわらず殆ど差がでないが、照度が下がるにつれて欠陥のあるものとなないものの差が現れる。この傾向は照度 $1000\text{Lux}$ 以下からより顕著になる。このため、室内や太陽光が集まりにくい環境では欠陥による影響を排除することが重要である。

【0056】(高抵抗部107)本発明を用いることにより、光起電力素子100の半導体層110中の欠陥部106の上にある第二の電極層104の一部に高抵抗部107が形成されることによって欠陥部106への電流経路が防がれる。この際、第二の電極層104の高抵抗化は欠陥部106の近傍でのみ行なわれるため、第二の電極層104の抵抗率自体は増加せず、そのため、光起電力素子全体の直列抵抗は増加しない。

【0057】次に、本発明に係る製造方法について説明する。

【0058】図2は本発明を実施するための製造装置の一例を示す模式的な断面図であり、図2(a)は外部電源を用いた装置、図2(b)は光照射部を設けた装置を表す。図2において、200は光起電力素子、201は基板、202は第一の電極層、203は最上層(図2(a)では左側)にp層が堆積された半導体層、204は第二の電極層、205は欠陥部、206は電解処理槽、207は電解液、208は対向電極、209は電源、210は光照射部を表している。

【0059】前述のように、本発明によれば、欠陥部205の上にある第二の電極層204の一部に高抵抗部が形成されることによって欠陥部205への電流経路が防がれるが、高抵抗部の形成は例えば第二の電極層204の一部を還元することにより達成される。

【0060】以下、図2(a)を用いて説明する。電解処理槽206中の電解液207に光起電力素子200を浸漬し、電源209のマイナス極側に接続し、対向電極208をプラス極側に接続する。すなわち光起電力素子200には順方向にバイアス電圧が印加される仕組みとなる。この際、電極間にバイアス電圧が印加されると、電解液207を媒体として、電流が低抵抗率である欠陥部205を通して優先的に流れる。このとき陰極側とな



る光起電力素子200側に発生期水素（活性水素）が生じ、欠陥部205周辺、つまりは第二の電極層204の欠陥部205の上部に相当する部分との間に化学反応が生じる。すなわち、金属酸化物等からなる第二の電極層204が還元されることになる。この還元反応と同時に反応生成物の電解液への溶解が始まり、溶解した部分は第二の電極層204が欠陥した形になり、実質的には第二の電極層204を介して横方向から欠陥部205に流れ込む漏れ電流の経路が遮断されることになる。

【0061】また、図2(b)に示すように、上記の電界は電解液中で光起電力素子に光を照射することによっても発生させることができる。この際、光によって光起電力素子が発生する起電圧自体が印加バイアス電圧となる。なお照射する光の強度によりバイアス条件をコントロールすることができる。

【0062】本発明の光起電力素子の製造方法は、第一の成分と第二の成分を混合して電解液207とする等の方法で、第一の成分の量と第二の成分の量を調整して電解液207の水素イオン濃度を調整することにより第一の電極層202の構成物質の溶解を抑制し、第一の成分により第二の電極層204の構成物質を電気的に溶解することを特徴とする。

【0063】ここで、第一の成分としては、第二の電極層204の構成物質を電気的に溶解するものであれば特に限定されないが、酸性溶液であることが好ましく、電解液207中に溶解された第二の電極層204の構成物質をとり込むためのイオンを含有することが好ましい。具体的には、例えば硫酸、硝酸、酢酸、しゅう酸、りん酸、セレン酸及びこれらの塩よりなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する酸性溶液等が挙げられる。これらの酸性溶液は還元されて電解液中に溶け出した金属イオンを錯塩や複塩を形成することにより取り込む。これは安定して電解液中に溶けるため金属粒として析出しな

い。

【0064】また、第二の成分としては、第一の成分と混合して電解液207の水素イオン濃度を調整できるものであれば特に限定されないが、水素イオン濃度の調整の容易さから塩基性溶液が好ましい。具体的には、例えば水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、アンモニアよりなる群から選ばれる少なくとも1種を含有する塩基性溶液等が挙げられる。

【0065】第一の電極層202の剥離を有効に防止するためには、電解液207の水素イオン濃度が $1.0 \times 10^{-3.0} \sim 1.0 \times 10^{-1.0} \text{ mol/l}$ であることが好ましく、 $1.0 \times 10^{-1.5} \sim 1.0 \times 10^{-1.3} \text{ mol/l}$ であることがより好ましい。

【0066】また、電解液207の電気電導度は $10 \sim 100 \text{ mS/cm}$ であることが好ましく、 $20 \sim 70 \text{ mS/cm}$ であることがより好ましい。

【0067】

【実施例】以下、本発明の実施例を詳しく説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものでない。

【0068】（実施例1）本発明の光起電力素子の一実施例として図1に示すようなpin接合型トリプル構成の太陽電池100を作製した。

【0069】まず、ロール状のステンレス430BA基板101上に、第一の電極層102として、スパッタリング法にてAl層を $1000 \text{ \AA}$ 、続いてZnO層を $1 \mu\text{m}$ 積層した。その後、不図示のプラズマCVD成膜装置に入れn型層、i型層、p型層の順で堆積を行いボトム層（pin接合）103を形成した。この時i型層はa-SiGe層とした。次にn型層、i型層、p型層の順で堆積を行いミドル層（pin接合）113を形成した。i型層はボトム層と同様にa-SiGe層とした。次にn型層、i型層、p型層の順で堆積を行いトップ層（pin接合）123を形成した。i型層はa-Si層とした。なお、n型層、p型層は全てa-Si層とした。また、ボトム層のi型層とミドル層のi型層はマイクロ波プラズマCVD法で形成し、その他の層はRFプラズマCVD法で形成した。次に反射防止効果を兼ねた機能を有する透明な第二の電極層104としてITOを $700 \text{ \AA}$ 堆積した。こうして、光起電力素子を形成した。

【0070】次に、 $30 \text{ cm} \times 30 \text{ cm}$ 角にこの光起電力素子をカットし、公知の化学エッチング法でパターニングした後、図2(a)に示す電解処理装置にセットした。光起電力素子200の裏面側すなわち、ステンレス基板側を電源209のマイナス極側と接続し、 $31 \text{ cm}$ 角のSUS316製の対向電極208をプラス極側に接続した。電解液207としては1%硫酸と8N水酸化カリウム水溶液を98:2の割合で混合した液を用いた。その際電解液の電導度は $25.0 \text{ mS/cm}$ 、水素イオン濃度は $1.0 \times 10^{-1.5} \text{ mol/l}$ とした。液温は室温と同じ $25.0^\circ\text{C}$ とした。

【0071】電解条件は、極間距離を $4.0 \text{ cm}$ とし、印加電圧を $4.5 \text{ V}$ 、印加時間を1秒間、印加間隔を $0.5$ 秒間として5回のパルス電圧を印加した。電解が終了した後、光起電力素子200を取り出し、洗浄、乾燥を行なった。その後、銅ワイヤーをカーボンペーストで被覆した電極を熱圧着装置で接着し、グリッド電極105を形成した。銅箔を用いたプラス電極108とグリッド電極105を接続し、マイナス電極109を裏面のSUS基板101に半田付けして接続して太陽電池を得た。

【0072】これらの試料の初期特性を下のように測定した。

【0073】まず、暗状態での電圧電流特性を測定し、原点付近の傾きからシャント抵抗を求めたところ、平均で $200 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ でシャントは生じていなかった。

次に、蛍光灯装置を用い照度を変化させながら起電圧を測定したところ、照度200Luxの下でも1.2V以上の起電圧が得られた。更に、AM1.5グローバルの太陽光スペクトルで100mW/cm<sup>2</sup>の光量の疑似太陽光源(SPIRE社製)を用いて太陽電池特性を測定し、変換効率を求めたところ9.0%±0.2%で良好であった。更に、太陽電池のアクティブエリアを詳細に顕微鏡で観察したところ、SUS基板101の上や第一の電極層102であるアルミニウム層の上からの剥離による下地表面の露出は観察されず、しかも、下地が露出していない剥れかけの膜のふくらみも観察されなかった。このとき、歩留まりは98%であった。

【0074】更にこれらの試料を公知方法でラミネートしてモジュール化し、信頼性試験を、日本工業規格C8917の結晶系太陽電池モジュールの環境試験法及び耐久試験法に定められた温湿度サイクル試験A-2に基づいて行なった。

【0075】試料を、温湿度が制御出来る恒温恒湿器に投入し、-40℃から+85℃(相対湿度85%)に変化させるサイクル試験を20回繰り返して行なった。次に試験終了後の試料を初期と同様にシミュレーターで測定したところ、初期変換効率に対して平均で0.5%の劣化しか生じておらず、有意な劣化は生じていなかった。

【0076】本実施例の結果から、本発明により製造された光起電力素子は歩留まりよく、特性も外観も良好で、信頼性も優れていることが分かる。

【0077】(比較例1)比較のために、従来使用されている電解液として硫酸のみの水溶液を用いたこと以外は実施例1と同様にして太陽電池100を作製した。

【0078】このとき、電解液としては硫酸1.25%溶液を用い、電解液の電導度は55.8mS/cmで水素イオン濃度は $1.0 \times 10^{-0.8} \text{ mol/l}$ であった。液温は室温と同じ25.0℃とした。

【0079】実施例1と同様にして、シャント抵抗を測定したところ、平均で80kΩcm<sup>2</sup>でシャントきみのものが幾つかあった。低照度における起電圧を測定したところ、0.79Vで実施例1と比較して200Luxにおける電圧値が低い値となった。また、変換効率は7.2%±1.8%とばらつきが大きかった。また、顕微鏡による観察によると、最大直径1mmの剥れ部分が多数観察された。シャント抵抗が低く、効率が良好でないものはグリッド電極の下に剥れ部分が位置していた。しかも、下地部分の剥れによるピンホールが観察された。

【0080】更にこれらの試料を公知方法でラミネートしてモジュール化し、実施例1と同様の信頼性試験を行なったところ、効率で10%の低下が、また、シャント抵抗で15%の低下が見られた。顕微鏡観察によると、これは、第一の電極層102が剥離した部分から水分が侵入し、その熱収縮により剥離が進行したためであっ

た。

【0081】(実施例2)電解液を硝酸と水酸化マグネシウム水溶液の混合液としたこと以外は実施例1と同様にして太陽電池100を作製した。

【0082】このときの電解液の電導度は40.0mS/cmで水素イオン濃度は $1.0 \times 10^{-1.7} \text{ mol/l}$ とした。液温は室温と同じ25.0℃とした。

【0083】電解条件は、極間距離を4.0cmとし、印加電圧を5.0V、印加時間を1.0秒間、印加間隔を1.0秒間として5回のパルス電圧を印加した。

【0084】これらの試料の初期特性を実施例1と同様に測定したところ、照度200Luxにおける起電圧は平均で1.21V、変換効率9.0±0.2%で良好だった。また、実施例1同様に観察したところ剥れの発生は見られなかった。

【0085】(実施例3)電解液をしょう酸と水酸化アルミニウム水溶液の混合液としたこと以外は実施例1と同様にして太陽電池100を作製した。

【0086】このとき、電解液の電導度は35.0mS/cmで水素イオン濃度は $1.0 \times 10^{-1.8} \text{ mol/l}$ とした。液温は室温と同じ25.0℃とした。

【0087】電解条件は、極間距離を4.0cmとし、印加電圧を5.0V、印加時間を1.0秒間、印加間隔を0.5秒間として5回のパルス電圧を印加した。

【0088】これらの試料の初期特性を実施例1と同様に測定したところ、照度200Luxにおける起電圧は平均で1.21V、変換効率9.1±0.2%で良好だった。また、実施例1同様に観察したところ剥れの発生は見られなかった。

【0089】(実施例4)本実施例では電界を光照射により発生させたこと以外は実施例1と同様にして太陽電池100を作成した。

【0090】実施例1で用いた電解液が入った図2

(b)の処理槽208中に実施例1と同様にして作製したパターンニング済の光起電力素子200を光照射面(第二の電極層204側)を上にしてセットした。メタルハライドランプからなる光照射部210から光強度がほぼ100mW/cm<sup>2</sup>の光量の光を60秒間照射した。電解が終了した後、光起電力素子200を取り出し、洗浄、乾燥を行なった。その後、実施例1と同様にして、グリッド電極、プラス電極、マイナス電極を接続した。

【0091】次にこれらの試料の初期特性を実施例1と同様に測定したところ、照度200Luxにおける起電圧は平均で1.22V、変換効率9.0±0.2%で良好だった。また、実施例1同様に観察したところ剥れの発生は見られなかった。

【0092】(実施例5)電解液をりん酸とアンモニア水溶液の混合液としたこと以外は実施例1と同様にして太陽電池100を作成した。

【0093】このとき電解液の電導度は20.5mS/

cm、水素イオン濃度は $1.0 \times 10^{-1.7} \text{ mol/l}$ とした。液温は室温と同じ25.0℃とした。

【0094】次にこれらの試料の初期特性を実施例1と同様に測定したところ、照度200Luxにおける起電圧は平均で1.20V、変換効率8.9%±0.3%で良好だった。また、実施例1同様に観察したところ剥れの発生は見られなかった。

【0095】(実施例6)電解液をセレン酸と水酸化ナトリウム水溶液の混合液としたこと以外は実施例1と同様にして太陽電池100を作成した。

【0096】このとき電解液の電導度は30.4mS/cm、水素イオン濃度は $1.0 \times 10^{-1.3} \text{ mol/l}$ とした。液温は室温と同じ25.0℃とした。

【0097】次にこれらの試料の初期特性を実施例1と同様に測定したところ、照度200Luxにおける起電圧は平均で1.25V、変換効率9.4%±0.1%で良好だった。また、実施例1同様に観察したところ剥れ

の発生は見られなかった。

【0098】(実施例7)電解液の水素イオン濃度を $1.0 \times 10^{-3.5} \text{ mol/l}$ から $1.0 \times 10^{-0.8} \text{ mol/l}$ の間で変化させたこと以外は実施例1と同様にして太陽電池100を作成した。

【0099】このとき電解液の電導度を表1に示す。また液温は室温と同じ25.0℃とした。

【0100】次にこれらの試料の初期特性を実施例1と同様に測定した。結果を表1に示す。この結果から、水素イオン濃度を $1.0 \times 10^{-3.0} \sim 1.0 \times 10^{-1.0} \text{ mol/l}$ としたときに優れた変換効率及び良好な外観を有する太陽電池が得られることがわかった。また水素イオン濃度を $1.0 \times 10^{-1.6} \sim 1.0 \times 10^{-1.3} \text{ mol/l}$ としたときに特に優れた変換効率を有する太陽電池が得られることがわかった。

【0101】

【表1】

水素イオン濃度 (mol/l)	電導度(mS/cm)	照度200Luxに おける起電圧(V)	変換効率(%)	外観
$1.0 \times 10^{-0.8}$	65.8	0.79	$7.2 \pm 1.8$	剥れ、ピンホールあり
$1.0 \times 10^{-1.0}$	32.5	1.19	$8.9 \pm 0.3$	良好
$1.0 \times 10^{-1.3}$	26.5	1.22	$9.2 \pm 0.3$	良好
$1.0 \times 10^{-1.6}$	22.5	1.21	$9.0 \pm 0.2$	良好
$1.0 \times 10^{-2.0}$	20.2	1.18	$8.8 \pm 0.4$	良好
$1.0 \times 10^{-3.0}$	19.3	1.10	$8.5 \pm 0.5$	良好
$1.0 \times 10^{-3.5}$	18.7	0.72	$7.0 \pm 1.5$	表面に金属粒残留

【0102】

【発明の効果】本発明の光起電力素子の製造方法によれば、剥離や金属粒の残留による外観不良や特性不良の問題がなく、初期特性、長期信頼性に優れた光起電力素子を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明により製造される光起電力素子の一例を示す模式図である。

【図2】本発明を実施するための製造装置の一例を示す模式的な断面図である。

【符号の説明】

100、200 光起電力素子(アモルファス太陽電池)

101、201 基板

102、202 第一の電極層

103、113、123 pin 接合

104、204 第二の電極層

105 グリッド電極

106、205 欠陥部

107 高抵抗部

108 プラス電極(プラスタブ)

109 マイナス電極(マイナスタブ)

110、203 半導体層

206 電解処理槽

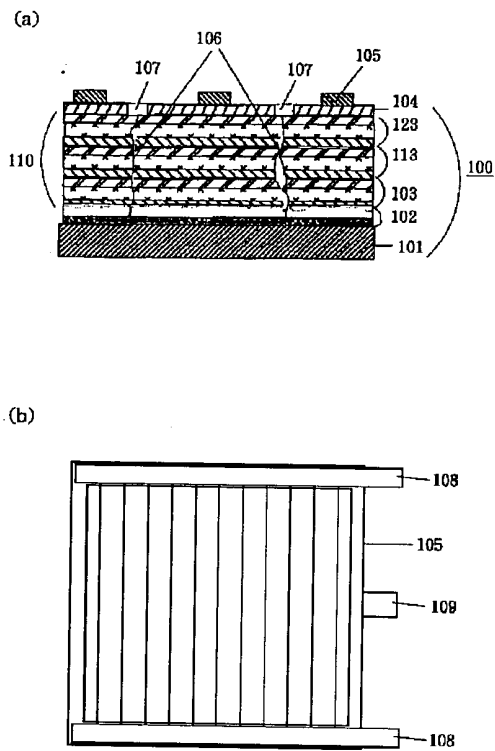
207 電解液

208 対向電極

209 電源

210 照射部

【図1】



【図2】

